

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4. L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants:

Premier exercice (7 points) Acide benzoïque

L'acide benzoïque est un solide blanc de formule C_6H_5COOH . Il est utilisé comme conservateur alimentaire.

Données :

$$- M(\text{acide benzoïque}) = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0 ; pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2 ; pK_a(H_2O/HO^-) = 14$$

1- Etude d'une solution d'acide benzoïque

On prépare un volume $V = 500,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide benzoïque (S) de concentration $C = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1.1- Calculer la masse m de l'acide benzoïque nécessaire à la préparation de la solution (S).
- 1.2- Choisir de la liste suivante, le matériel nécessaire à cette préparation :
 fioles jaugées : 250 et 500 mL ; erlenmeyer de 500 mL ; balance de précision ; spatule ;
 verre de montre et pH-mètre.
- 1.3- Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- 1.4- Justifier que l'acide benzoïque est un acide faible sachant que le pH de la solution (S) est égal à 3,1.

2- Réaction de l'acide benzoïque avec une base forte

On ajoute, à un échantillon de la solution S, un certain volume d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$).

- 2.1- Placer, sur un axe de pK_a , les différents couples acide / base mis en jeu.
- 2.2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.
- 2.3- Montrer que cette réaction est totale.

3- Réaction de l'acide benzoïque avec une base faible

On ajoute un volume V_1 de la solution (S) à un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'une solution de benzoate de sodium ($C_6H_5COO^- + Na^+$) de concentration $C = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Le pH de la solution tampon obtenue est 4,0.

- 3.1- Déterminer le volume V_1 .
- 3.2- Citer les caractéristiques de la solution obtenue.

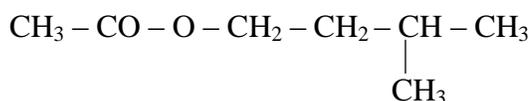
Deuxième exercice (6 points)

Hydrolyse d'esters

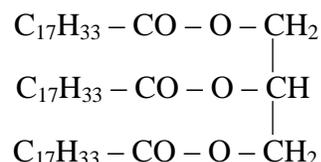
Les esters proviennent généralement de l'action des alcools sur des acides carboxyliques avec élimination d'eau. Les esters sont souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. Ils sont aussi beaucoup utilisés pour les arômes synthétiques et dans la parfumerie.

Les fonctions esters se retrouvent dans de nombreuses molécules biologiques, notamment les triglycérides.

Dans cet exercice, on va aborder l'hydrolyse des deux composés chimiques suivants :



Acétate d'isoamyle



Oléine

1. Hydrolyse en milieu acide

L'acétate d'isoamyle est utilisé comme arôme alimentaire à odeur et saveur de banane.

- 1.1- Donner le nom systématique de l'acétate d'isoamyle.
- 1.2- Préciser si la molécule de l'acétate d'isoamyle est chirale.
- 1.3- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de l'acétate d'isoamyle, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.
- 1.4- Nommer les deux produits de cette réaction.

2- Hydrolyse en milieu basique

L'oléine est un triglycéride naturellement présent dans les huiles et les matières grasses solides végétales. Elle est utilisée pour la fabrication du savon.

Données :

<ul style="list-style-type: none">- Le savon (oléate de sodium) est presque insoluble dans une solution saturée d'eau salée.- $M(\text{oléate de sodium}) = 304 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans le but de fabriquer un savon, on procède de la façon suivante :

Première étape : On chauffe à reflux, pendant 30 minutes, un mélange de : $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'oléine, un excès d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, un certain volume d'éthanol et quelques grains de pierre ponce.

Deuxième étape : On laisse refroidir le mélange puis on le transvase dans un bécher contenant une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium.

Troisième étape : On filtre le mélange obtenu. Le solide obtenu est rincé, séché puis pesé.

La masse expérimentale obtenue est $m_{\text{exp}} = 11,2 \text{ g}$.

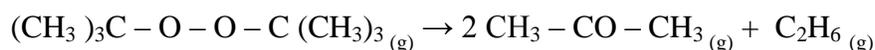
L'équation de la réaction qui a eu lieu, dans la première étape, est la suivante :



- 2.1- Choisir, de la liste suivante, le matériel le plus convenable pour réaliser le chauffage à reflux : Chauffe ballon, ballon à fond rond, burette graduée, bécher de 100 mL, fiole jaugée de 100 mL, réfrigérant à boules.
- 2.2- Préciser l'intérêt de l'utilisation de la solution saturée de chlorure de sodium dans la deuxième étape.
- 2.3- L'ion oléate $C_{17}H_{33}COO^-$ est formé de deux parties qualifiées d'hydrophile et d'hydrophobe.
 - 2.3.1- Donner le sens des deux termes : hydrophile et hydrophobe.
 - 2.3.2- Indiquer, sur la formule de l'ion oléate, la partie hydrophile et la partie hydrophobe.
- 2.4- Déterminer le rendement de cette préparation.
- 2.5- On propose de réaliser séparément une des deux modifications suivantes sur l'expérience réalisée ci-haut :
 - Utiliser une quantité initiale d'oléine inférieure à $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.
 - Prolonger la durée du chauffage.
 Indiquer l'effet de chacune de ces deux modifications sur le rendement de cette réaction. Justifier.

Troisième exercice (7 points) Cinétique chimique

Le peroxyde de ditertiobutyle (A) se dissocie en phase gazeuse selon une réaction lente et totale dont l'équation est :



A une température constante $T = 420$ K, on introduit n_0 mol du composé (A) dans un réacteur vidé d'air de volume V constant. On mesure la pression P du mélange gazeux à des dates différentes t de l'évolution du système réactionnel.

On en déduit la concentration de l'éthane C_2H_6 , à ces dates t .

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	2	6	10	14	18	26	34	46
$[C_2H_6] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	1,5	3,6	5,8	7,8	9,7	13,2	16,0	18,9

Donnée : La constante R des gaz parfaits est égale à $0,08 \text{ L.atm. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Étude préliminaire

- 1.1- Montrer que la concentration initiale du composé (A) est égale à $71,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que la pression P_0 , qui règne dans le réacteur à $t = 0$, est égale à $0,24 \text{ atm}$.
- 1.2- Etablir la relation entre la pression P du mélange gazeux à un instant t , la pression x de C_2H_6 à cet instant t et la pression initiale P_0 .
- 1.3- Calculer la pression du mélange gazeux à la fin de la réaction.

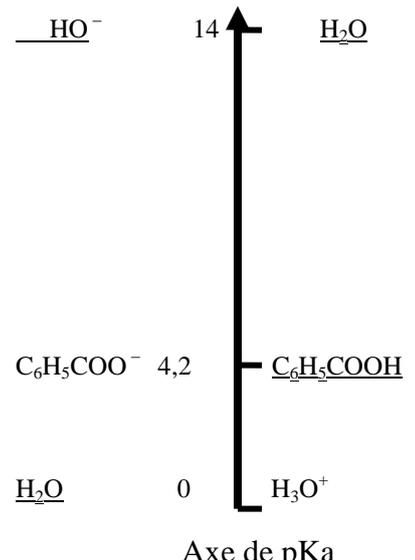
2. Étude cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de C_2H_6 en fonction du temps : $[C_2H_6] = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0 - 46 \text{ min}]$. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 4 min en abscisses et 1 cm pour $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.2- Déterminer la vitesse de formation de l'éthane à l'instant $t = 30 \text{ min}$.
- 2.3- Déduire la vitesse de formation de la propanone à cet instant.
- 2.4- Vérifier si le temps de demi-réaction est atteint dans l'intervalle de temps : $[0 - 46 \text{ min}]$.
- 2.5- On reprend l'étude cinétique réalisée, ci-haut, à une température $T_1 > T$.
Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration de C_2H_6 en fonction du temps $[C_2H_6] = g(t)$. Justifier.

	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة وعلوم حياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
		مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (7 points)

Acide benzoïque

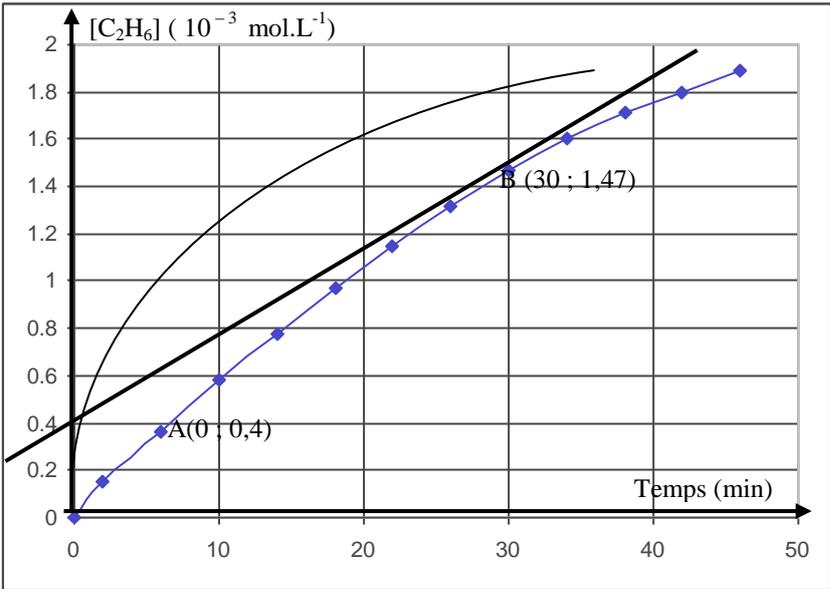
Question	Réponse	Note
1.1	n (acide) nécessaire = C . V = 0,01 . 0,5 = 5.10 ⁻³ mol m(acide) nécessaire = n(acide) x M(acide) = 5.10 ⁻³ x 122 = 0,61 g.	1
1.2	Le matériel nécessaire à cette préparation est : fiolle jaugée de 500 mL ; balance de précision ; spatule et verre de montre.	1
1.3	L'équation de la réaction est : $C_6H_5 - COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 - COO^- + H_3O^+$	0.5
1.4	pH = 3,1 > - log C = - log 0,01 = 2, ce qui caractérise un acide faible. L'acide benzoïque est un acide faible.	0.75
2.1	Les couples qui interviennent sur un axe de pKa sont :  <p style="text-align: center;">Axe de pKa</p>	0,75
2.2	L'équation de cette réaction est : $C_6H_5 - COOH + HO^- \rightleftharpoons C_6H_5 - COO^- + H_2O$	0.5
2.3	Constante de cette réaction : $K_r = 10^{pKa(H_2O / HO^-) - pKa(C_6H_5 - COOH / C_6H_5 - COO^-)} = 10^{14 - 4,2} > 10^4$ donc cette réaction est totale.	0.75
3.1	Les quantités initiales de l'acide C ₆ H ₅ - COOH et de sa base conjuguée C ₆ H ₅ - COO ⁻ se conservent dans la solution obtenue. D'après la relation : $pH = pKa + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$, on tire $\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 10^{4-4,2} = 0,63$ avec $\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{C.V_2 / V(\text{mélange})}{C.V_1 / V(\text{mélange})} = \frac{V_2}{V_1}$ d'où V ₁ = 317,4 mL.	1

3.	<p>C'est une solution tampon dont le pH varie très peu par :</p> <ul style="list-style-type: none"> - addition d'une quantité modérée d'un acide fort; - addition d'une quantité modérée d'une base forte; - ou par dilution. 	0.75
----	--	-------------

Deuxième exercice(6 points) S.G Préparation d'un ester

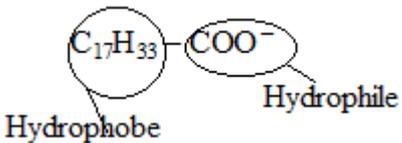
Question	Réponse	Note
1.1	<p>Soit $C_xH_yO_z$ la formule du composé (A). La loi des proportions définies permet d'écrire :</p> $\frac{M(A)}{100} = \frac{12x}{\% (C)} = \frac{1y}{\% (H)} = \frac{16z}{\% (O)}$ <p>Avec $\% (O) = 100 - (\% C + \% H) = 100 - (48,65 + 8,11) = 43,24$ et $M(A) = 74$. On tire : $x = 3$; $y = 6$; $z = 2$ et la formule de (A) est : $C_3H_6O_2$.</p>	0.75
1.2	<p>Les formules semi-développées des isomères possibles sont :</p> $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - OH ; H - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - O - CH_2 - CH_3 \text{ et } CH_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - O - CH_3$	0,75
1.3	<p>Le $pH = 3,1 < 7$, signifie que le composé (A) a un caractère acide. Donc (A) est l'acide propanoïque de formule $CH_3 - CH_2 - COOH$.</p>	0,5
2.1	<p>L'équation de la réaction est :</p> $CH_3 - CH_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - OH + CH_3 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_2OH \rightleftharpoons CH_3 - CH_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - O - CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3 + H_2O$	0.75
2.2	<p>Son nom systématique est : propanoate de 2-méthylpropyle.</p>	0,25
2.3	<p>Le rendement de cette réaction est</p> $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} = \frac{n_1}{n_2}$ <p>avec $n_1 = \frac{m(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{M(\text{ester})} = \frac{13}{130} = 0,1 \text{ mol.}$</p> <p>et $n_2 = n(\text{acide})_{\text{initial}} = 0,2 \text{ mol.}$ d'où $R = 0,5$ soit un rendement de 50%.</p>	1
2.4	<p style="text-align: center;">$\text{Alcool} + \text{acide} \rightleftharpoons \text{ester} + \text{eau}$</p> <p>état initial 0,2 mol 0,2 mol - - Etat final 0,1 mol 0,1 mol 0,1 mol 0,1 mol</p> <p>Le quotient de cette réaction :</p> $Q_r = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} = \frac{n(\text{ester}) / V \times n(\text{eau}) / V}{n(\text{acide}) / V \times n(\text{alcool}) / V} = \frac{0,1 \times 0,1}{0,1 \times 0,1} = 1$ <p>Comme $Q_r < K$, donc l'équilibre n'est pas atteint.</p>	1
2.5.1	<p>Les formules possibles sont :</p> $CH_3 - CH_2 - CO - Cl$ et $CH_3 - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3$	0,5
2.5.2	<p>Les deux avantages sont :</p> <p>La réaction d'estérification devient totale et plus rapide.</p>	0.5

Troisième exercice (7 points)
Cinétique chimique

Question	Réponse	Note
1.1	D'après la loi des gaz parfaits, $[A]$ initiale = $\frac{P_0}{RT} = \frac{0,24}{0,08.420} = 71,4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
1.2	À tout instant t, on a : $P(A) = P_0 - x$; $P(\text{acétone}) = 2x$ et $P(\text{éthane}) = x$. La pression totale est alors : $P = P_0 - x + 2x + x = P_0 + 2x$.	1
1.3	A la fin de la réaction, $P(\text{mélange gazeux}) = 3.P_0 = 3.0,24 = 0,72 \text{ atm}$.	0.75
2.1	La courbe est : 	1
2.2	La vitesse de formation de l'éthane est définie par : $v = \frac{d[C_2H_6]}{dt}$. Sa valeur est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[C_2H_6] = f(t)$ au point d'abscisse $t = 30 \text{ min}$. $v_f(C_2H_6)_t = \frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = \frac{(1,47 - 0,4).10^{-3}}{30} = 3,57 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	1
2.3	D'après l'équation, le coefficient de propanone est double que celui de l'éthane et par conséquent : $v_f(\text{propanone}) = 2 v_f(C_2H_6) = 7,14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.	0.5
2.4	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration de C_2H_6 atteint la moitié de sa valeur maximale. $[C_2H_6] \text{ à } t_{1/2} = [C_2H_6] \text{ max} / 2 = [A] \text{ initiale} / 2 = 35,7. 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [C_2H_6] \text{ à } t = 46 \text{ min}$. donc , on n'a pas atteint le temps de demi-réaction.	1
2.5	Lorsque la température augmente, la vitesse de formation de l'éthane augmente. A tout instant, $[C_2H_6] \text{ à } T_1 > [C_2H_6] \text{ à } T$.	1

Deuxième exercice (6 points) S.V

Hydrolyse d'ester

Question	Réponse	Note
1.1	Le nom systématique de l'acétate d'isoamyle est : éthanoate de 3- méthylbutyle.	0.25
1.2	La molécule de l'acétate d'isoamyle n'est pas chirale car elle ne contient pas un carbone asymétrique.	0.5
1.3	l'équation de la réaction de cette hydrolyse est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	0.5
1.4	Les deux produits sont : acide éthanoïque et 3-méthylbutan-1-ol.	0.5
2.1	Le matériel le plus convenable pour réaliser le chauffage à reflux est : Chauffe ballon, ballon à fond rond et réfrigérant à boules	0.75
2.2	La solution saturée de chlorure de sodium aide à la précipitation presque complète du savon car le savon est insoluble dans cette solution.	0.5
2.3.1	Hydrophile : aime l'eau. Hydrophobe : craint l'eau	0.5
2.3.2	La formule est :  <p>The diagram shows a soap molecule with a long hydrocarbon tail labeled C₁₇H₃₃ circled in red and labeled 'Hydrophobe' in blue. The head group is a carboxylate group COO⁻ circled in blue and labeled 'Hydrophile' in blue.</p>	0.5
2.4	Le rendement est $R = \frac{n(\text{savon})_{\text{expérimental}}}{n(\text{savon})_{\text{théorique}}} = \frac{n_1}{n_2}$ Avec $n_1 = \frac{m_{\text{exp}}}{M(\text{savon})} = \frac{11,2}{304} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$ Et $n_2 = 3 \times n(\text{oléine initial}) = 3 \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$ D'où $R = 0,616.$	1
2.5	- Utiliser une quantité initiale d'oléine inférieure à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$: n_1 diminue et n_2 diminue mais le rapport de ces deux quantités ne change pas (dans les mêmes conditions expérimentales); donc le rendement de la réaction ne change pas. - Prolonger la durée du chauffage : n_1 augmente mais la quantité n_2 ne change pas (dans les mêmes conditions expérimentales) ; donc le rendement de la réaction augmente.	0.5 0.5